

폴리프로필렌 부직포에 스틸렌의 방사선 그라프트 반응에서 첨가제의 영향

박 종 신 · 노 영 창 · 진 준 하 · 이 면 주

한국원자력연구소, 방사선가공기술개발
(1996년 6월 11일 접수, 1996년 7월 31일 채택)

Effect of Additives on the Radiation-Induced Grafting of Styrene onto Polypropylene Fabric

Jong Shin Park, Young Chang Nho, Joon-Ha Jin, and Myun Zu Lee

Radiation Processing Project, Korea Atomic Energy Research Institute
Taejon 305-606, Korea,

(Received June 14, 1996, Accepted July 26, 1996)

요 약 : Co-60 조사하에서 동시조사법으로 폴리프로필렌 부직포에 스틸렌을 그라프트 중합반응시키면서 조사량, 조사선량률, 용매효과, 산 및 다관능성 단량체의 첨가효과에 대하여 고찰하였다. 같은 조사량의 경우 조사선량률이 낮을수록 그라프트율은 증가하였다. 초기의 그라프트 반응속도는 조사선량의 0.56차수에 비례하였다. 산을 그라프트용액에 첨가하면 전 농도 범위에서 그라프트율이 향상되었으며, 또한 다관능성 단량체를 첨가하여도 그라프트율이 증가하였다. 2개의 비닐기를 가진 DVB에 비하여 3개의 비닐기를 가진 TMPTA를 첨가하면 더 높은 그라프트율을 나타냈다. 한편 산과 다관능성 단량체를 동시에 첨가하면 별개로 첨가한 것보다 훨씬 높은 그라프트 촉진 효과를 나타냈다.

Abstract: The present studies are to describe the grafting reaction of styrene in various solvents to polypropylene fabric by the simultaneous method using Co-60. The influence of various factors such as absorbed dose, dose rate, type of solvent, acid and multifunctional monomer were evaluated. At constant absorbed dose, the grafting yield was found to be higher at low dose rate. The initial rate of grafting was found to be proportional to a 0.56 power of dose rate. The inclusion of mineral acid in the grafting solution led to an increase in radiation grafting yield at almost all monomer concentration examined. Multifunctional monomer was also effective to increase grafting yield. The addition of both acid and multifunctional monomer was found to accelerate the grafting yield much more than the separate addition of two additives.

1. 서 론

그라프트 중합은 방사선[1-8], 자외선[9], Plasma 및 화학개시제[10] 등으로 수행될 수 있으나, 이 가운데서 방사선 방법이 가장 유효한 방법 중의 하나이

다. 그 이유는 고분자재료 내부까지 균질의 개질이 가능하고 반응조건에 따라서는 재료의 표면만 개질도 가능하기 때문이다. 또한 방사선조사에 의한 고분자재료의 합성이거나 개질은 방사선이 고체중에서나 저온에서도 용이하게 화학반응을 일으키게 할 수 있는 특

정이 있어서 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자 재료나 첨단소재 개발에 중요한 수단이 되고 있으며, 공해물질발생 및 에너지소비를 줄일 뿐 아니라 배연, 하수 등 공해물질을 처리할 수 있고 또 고품질의 각종 제품을 생산할 수 있어서 그 응용분야도 광범위하다.

일반적으로 사용되고 있는 탈취재료는 활성탄이나 제올라이트등의 무기물이 주류이지만 이들 재료는 암모니아, 황화수소, 유황산화물, 질소산화물 등의 유해가스 흡착력은 매우 낮으며 입상물질로 되어 있어 성형가공성에 문제가 있다. 그러나 방사선 그라프트법에 의한 탈취재료 제법은 직물, 부직포, 고분자막 등의 기존소재 특징을 살리면서 이들 재료에 이온이나 탈취성분에 대한 흡착기능을 도입하여 고기능 탈취성능을 갖게 할 수 있다.

방사선에 의한 그라프트 방법은 3가지로 분류될 수 있다. 첫째는 동시조사법[9]으로 단량체와 고분자재료를 동시에 조사하여 고분자재료를 개질하는 방법이고, 두번째는 진공상태 또는 질소분위기 하에서 방사선조사하여 라디칼을 형성시킨 다음 단량체와 접촉시켜 그라프트시키는 전조사방법[10]이다. 세번째는 공기 또는 산소 존재하에서 방사선조사하여 peroxide 또는 hydroperoxide를 생성시킨 다음, 높은 온도에서 이들 peroxide를 분해시켜 단량체와 접촉시켜 그라프트시키는 방법[11]이다. 동시조사법에서는 고분자에 형성된 대부분의 라디칼이 그라프트 반응에 이용될 수 있기 때문에 전조사법보다 조사량이 적어도 된다는 장점이 있다.

방사선 그라프트 반응에서 가장 일반적으로 사용되는 반응은 동시조사법이다. 그라프트 반응은 free radical 메카니즘을 통하여 진행되는 것으로 알려져 있는데 반응 메카니즘을 표시하면 아래와 같다.



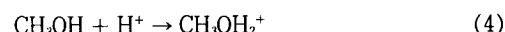
여기에서 P는 고분자를 나타내고 M은 단량체를 나타낸다. 우선 폴리프로필렌이 방사선 조사에 받으면 반응식 (1)과 같이 고분자 라디칼이 형성되고, 이 고분자 라디칼에 단량체가 결합하면 반응식 (2)와 같이 그라프트쇄가 형성된다. 한편 동시 중합에서는 고분자뿐만 아니라 단량체도 동시에 방사선 조사되기 때문에

때문에 반응식 (3)과 같이 단량체도 중합이 일어나게 되므로 단일중합체가 생성되어 방사선 그라프트 반응의 효율을 저하시킨다. 일반적인 그라프트반응은 상기와 같은 라디칼반응이 우선하지만, 최근의 질량분석 스펙트럼 분석 연구 결과에 따르면 어떤 단량체의 경우는 이온의 역할도 큰 것으로 알려져 있다[12-13].

그라프트 반응에 미치는 용매의 영향은 매우 중요하다. 따라서 용매 선정시 우선적으로 고려해야 하는 것은 단량체와 상용성이 있어야 하고 그라프트 반응 중 가능한 연쇄이동반응이 적게 일어나는 것이 바람직하다.

본 연구에서는 기재로 사용한 폴리프로필렌을 팽윤시키는 용매와 팽윤시키지 않는 용매, 그리고 그라프트 반응중에 생성되는 폴리스틸렌에 대한 용매 및 빈 용매 등을 선정하여 이들 용매가 그라프트율에 미치는 영향을 검토하고자 한다.

한편 그라프트 반응시 메탄올 용매에서 산이 존재하면 아래와 같은 반응 메카니즘에 의하여 고분자 사슬에 라디칼을 생성시킬 수 있다.



산이 존재할 경우 반응식(4)의 반응이 촉진되고 반응식(5)에서 생성된 수소원자가 반응식(7)에서와 같이 고분자로부터 다시 수소원자를 빼어내고 고분자 사슬에 라디칼을 생성시킴으로써 라디칼 생성률을 높게 하여 그라프트 반응이 향상될 것으로 기대되어 여러 종류의 산을 그라프트 용액에 첨가하여 그라프트 반응에 미치는 산의 첨가효과를 검토하였다.

또한 가장 효율적인 그라프트 반응조건을 구하기 위하여 조사량 및 조사선량률이 그라프트 반응에 미치는 영향, 다관능기를 가진 단량체를 첨가할 경우 이들이 그라프트 반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2. 1. 시료 및 시약

기재로는 전방산업(주)에서 생산되는 중량 650g/m², 두께 6mm의 백필터용 폴리프로필렌 부직포를 사용하였고, 스틸렌, 디비닐벤젠, 황산은 Merck사 제

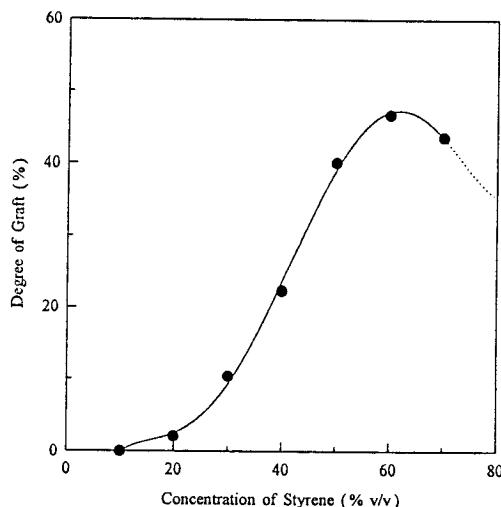


Fig. 1. Grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol at a dose rate of 1kGy/h to a total dose of 4kGy.

품을 사용하였으며, trimethylol propane triacrylate (TMPTA)는 Junsei Chemical사 제품을 사용하였다. 그 밖의 시약은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. 방사선 조사에 의한 그라프트

용매에 다관능성 단량체나 산을 적당량 녹인 다음 이것을 단량체와 혼합하여 앰플에 주입한다. 이 때의 혼합용액은 30ml였다. 그리고 $1.0 \times 0.6 \times 3.5\text{cm}$ 크기 (약 0.2g)의 부직포를 앰플에 주입하고 나서 뚜껑을 닫고 실온에서 γ 선 조사하였다. γ 선원은 한국원자력 연구소의 50kCi Co-60선원을 사용하였다. 그라프트 반응후 앰플에서 부직포 시료를 꺼낸 다음 Soxhlet장치를 이용하여 벤젠으로 단일중합체를 제거하였다. 그리고 무게 감소가 없을 때까지 60°C 이하에서 강압 건조한 다음 처음 시료 무게에 대한 그라프트 중합후의 무게차로 아래와 같이 그라프트율을 계산하였다.

$$\text{그라프트율} (\%) = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100 \quad (8)$$

여기에서 W_g 와 W_o 는 각각 그라프트 폴리프로필렌 부직포와 순수 폴리프로필렌 부직포의 무게를 나타낸다.

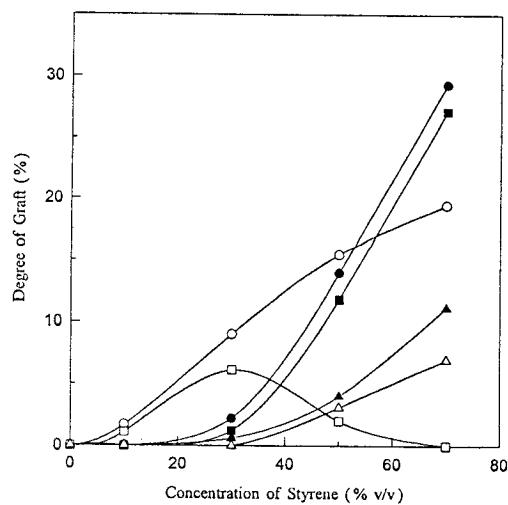


Fig. 2. Effect of solvent on the grafting of styrene onto polypropylene fabric at a dose rate of 1kGy/h to a total dose of 3kGy. (●); methanol, (■); ethanol, (▲); acetone, (○); tetrahydrofuran, (□); benzene, (△); dioxane.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단량체의 농도 및 용매 효과

단량체를 고분자 메트릭스에 그라프트시킬 때 그라프트 반응에 미치는 변수는 여러 가지가 있으며 그 중에서도 용매, 온도, 방사선 선량과 선량률 및 첨가제 등을 들 수 있다.

용매로서 메탄올을 사용할 경우 단량체의 농도가 그라프트율에 미치는 효과를 Fig. 1에 표시하였다. 단량체의 농도가 증가함에 따라 그라프트율도 계속 증가하다가 단량체의 농도가 60 부피%에서 최고점을 나타냈으며 70 부피%에서는 오히려 감소하기 시작하였다. 이 최정점은 바로 Trommsdorff 효과에 의해 유발되는 것으로 해석되며, 용매를 사용하는 그라프트반응에서 주로 나타나는 현상이다[14].

용매로서 벤젠, 테트라하이드로푸란, 메탄올, 에탄올, 아세톤 및 디옥산을 선택하여 그라프트반응시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 폴리프로필렌을 팽윤시키는 테트라하이드로푸란과 벤젠은 스틸렌의 농도가 낮은 경우는 팽윤시키지 않는 다른 용매에 비하여 그라프트율이 높았지만, 스틸렌의 농도가 높아지면 메탄올이나 에탄올 등 빈용매를 사용하는 것이 더 높은

그라프트율을 나타내고 있다. 이와 같이 용매에 따라 그라프트율이 각각 달리 나타나는 이유는 용매의 팽윤성과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 단량체인 스틸렌은 폴리프로필렌의 팽윤제로 작용한다. 스틸렌의 함량이 낮고 팽윤제로 작용하지 않는 용매, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 아세톤의 경우 스틸렌 함량이 낮을 때는 그라프트율이 낮았지만 스틸렌의 함량이 증가함에 따라 높은 그라프트율을 나타냈다. 즉 스틸렌의 함량이 낮을 때는 폴리프로필렌에 대한 팽윤성이 낮아 빙용매가 불리하게 작용하지만 스틸렌의 함량이 증가함에 따라 팽윤성도 증가하고 스틸렌 고분자라디칼이 빙용매에 대해 immobilization[15, 16]되어 성장 라디칼간의 충돌수가 적게 됨으로써 정지 반응이 감소한다. 벤젠, 디옥산과 같은 용매의 경우 특히 낮은 그라프트율을 나타내고 있는데 그 이유는 이들 용매가 폴리스틸렌에 대한 용매로서 작용하기 때문에 빙용매에서와 같은 immobilization이나 curled up[17]현상이 나타나지 않아 성장중의 고분자 라디칼간의 충돌 횟수가 증가되고 그라프트반응이 쉽게 종결되거나 이들 용매의 에너지 흡수특성 또는 라디칼 트랜스퍼 등에 관련된 것으로 평가된다. 또한 벤젠을 용매로 사용한 그라프트 반응에서 스틸렌 농도가 30 부피%일 때 최대 그라프트율을 나타내고 있는데, 이것은 스틸렌 농도가 낮을 때 스틸렌 뿐만 아니라 벤젠 역시 폴리프로필렌을 팽윤시켜 그라프트 반응이 우선적으로 진행되기 때문에 스틸렌 농도가 30 부피%까지 증가함에 따라 그라프트율이 증가하였으나 스틸렌의 농도가 더 이상 높아지면 벤젠이 폴리스틸렌에 대한 용매로서 작용하여 단일중합체의 생성이 촉진될 뿐만 아니라 성장하고 있는 그라프트 고분자의 라디칼간 충돌이 쉽게 일어나고 따라서 정지 반응이 우선적으로 진행되기 때문이다.

3.2. 조사량 및 조사선량률

Fig. 3은 조사선량률을 1kGy/hr로 일정히 하고 조사량의 변화에 따른 그라프트율의 변화를 측정한 것이다. 조사선량이 2kGy로 낮을 경우는 그라프트율도 매우 낮으나 4kGy 및 6kGy로 증가함에 따라 그라프트율도 급격히 증가하였다. 한편 단위시간당 그라프트율을 비교하면, 조사선량이 2kGy로 낮을 경우 반응속도가 낮았으나 조사선량이 4kGy로 증가함에 따라 반응속도는 급격히 증가하였다. 그러나 조사선량이 6kGy로 증가하여도 반응속도는 4kGy에 비하

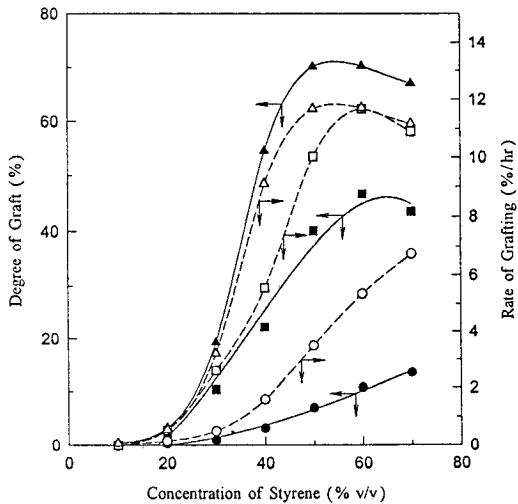


Fig. 3. Effect of total dose on the grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol at a dose rate of 1kGy/hr. (●, ○); 2kGy, (■, □); 4kGy, (▲, △); 6kGy.

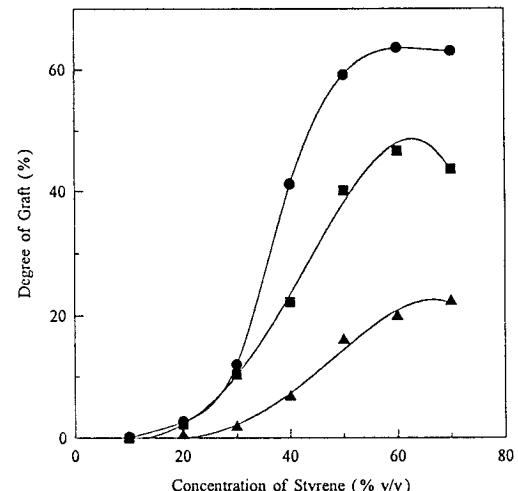


Fig. 4. Effect of dose rate on the grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol to a total dose of 4kGy. (●); 0.67kGy/hr, (■); 1kGy/hr, (▲); 2kGy/hr.

여 큰 증가는 보이지 않았다. 조사선량이 2kGy에서 그라프트율이 낮은 이유는 반응초기에 그라프트용액에 내포되어 있는 산소가 그라프트 반응에 관여하기 때문으로 보인다.

Fig. 4는 조사량률을 0.67, 1.00, 2.00kGy/hr로 각각 달리하여 총선량률을 4kGy가 되도록 하여 그라프

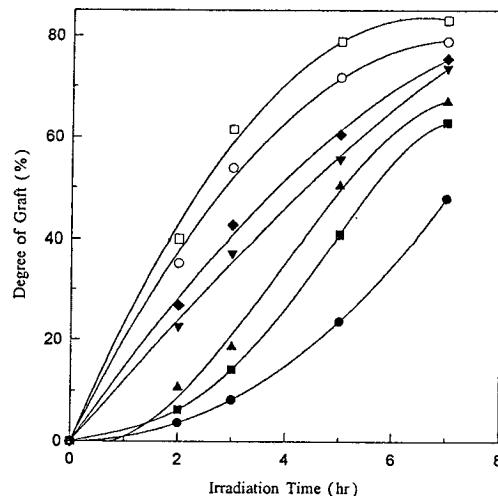


Fig. 5. Effect of dose rate on the grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol. Styrene concentration is 50%. (●); 0.50kGy/h, (■); 0.87kGy/h, (▲); 1.09kGy/h, (▼); 1.42kGy/h, (◆); 1.89kGy/h, (○); 2.63kGy/h, (□); 3.83kGy/h.

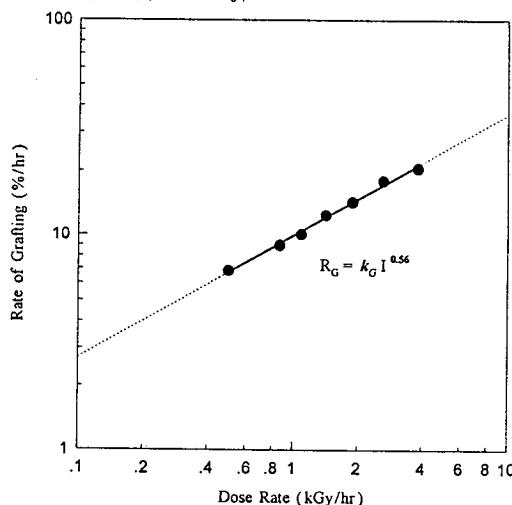


Fig. 6. Logarithmic plot of grafting rate versus dose rate for the grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol. Styrene concentration is 50vol %.

트 반응시킨 결과이다. 조사선량률이 낮으면 낮을수록 그라프트율은 높게 나타났다. 즉, 총선량은 같지만 조사선량률이 낮으면 그라프트 반응시간이 길어지기 때문에 그라프트쇄의 성장반응시간이 길어져 그라

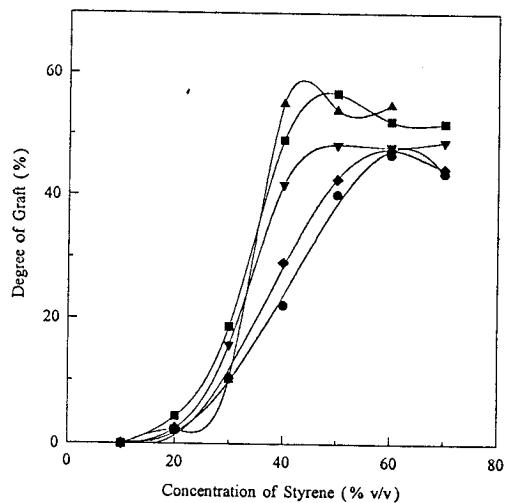


Fig. 7. Effect of 0.2M acids on the grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol at a dose rate of 1kGy/h to a total dose of 4kGy. (●); Blank, (■); H₂SO₄, (▲); HCl, (▼); HNO₃, (◆); CH₃COOH.

프트율이 높게 되는 것으로 고려된다. 따라서 총선량이 일정할 경우 선량률이 낮을수록 조사시간은 길어지지만 높은 그라프트율의 공중합체를 얻을 수 있다.

동일 조사시간의 경우 선량률이 그라프트율 및 반응속도에 미치는 영향을 비교하기 위하여 여러 가지 선량률로 방사선 그라프트 반응을 시켰으며, 반응시간에 따른 그라프트율을 Fig. 5에 나타내었다. 0.50 및 0.87kGy/hr 등의 낮은 선량률로 조사할 경우 반응초기에는 낮은 그라프트율을 보이다가 3시간 이후 급격히 증가하고 있는데 비하여, 2.63 및 3.83kGy 등의 높은 선량률로 조사하면 반응초기부터 높은 그라프트율을 보였으며 3시간 이후부터는 그라프트율의 증가속도가 낮아짐을 알 수 있다. 선량률에 따른 그라프트율로부터 반응초기의 단위시간당 그라프트속도를 Fig. 6에 나타냈는데, 직선으로부터 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$R_G = k_G \cdot I^{0.56} \quad (9)$$

여기서 R_G 는 그라프트 속도, k_G 는 속도상수 그리고 I 는 선량률을 나타내는데, 그라프트 속도는 선량률의 0.56차수에 비례하였다. 즉, 선량률이 낮을 경우 선량률이 높은 경우에 비하여 반응속도가 낮기 때문에 단위시간당 그라프트율이 낮게 나타난다는 것을 의미한

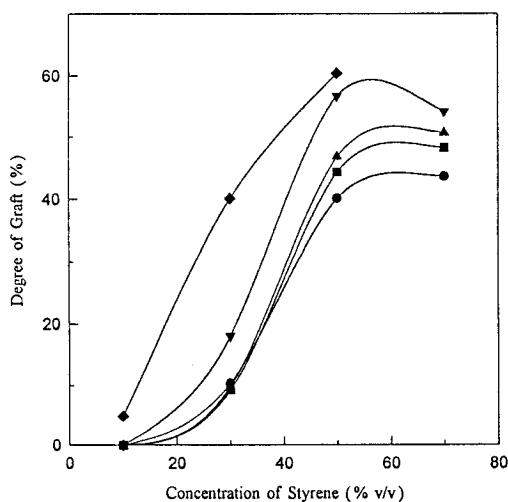


Fig. 8. Effect of sulfuric acid concentration on the grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol at a dose rate of 1kGy/h to a total dose of 4kGy. (●); Blank, (■); 0.05M, (▲); 0.10M, (▼); 0.20M, (◆); 1.00M.

다. 따라서 이 반응은 일반적인 방사선 그라프트 중합반응에서와 같은 라디칼 반응 메카니즘을 통하여 진행된다는 것을 알 수 있었다.

3.3. 산 첨가 효과

그라프트 반응시 가능한 한 적은 조사량으로 높은 그라프트율을 얻는 것은 아주 중요하다. 본 연구에서는 그라프트율을 높이기 위하여 H₂SO₄, HCl, HNO₃ 및 CH₃COOH를 각각 0.2M 첨가하여 산의 첨가 효과를 검토하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 무기산인 경우 어떠한 산을 첨가하더라도 산을 첨가하지 않은 것보다 그라프트율이 향상되는 효과를 나타냈으며, 수소이온 농도가 큰 H₂SO₄, HCl이 HNO₃ 보다 좋은 첨가 효과를 나타냈다. CH₃COOH같은 유기산의 경우는 그라프트율에 거의 영향을 미치지 않았다. 또한 HCl 첨가의 경우 단량체 농도가 70 부피 %일 때 반응 혼합물의 충분리 현상이 관찰되었다.

그라프트 촉진효과가 우수한 것으로 평가된 H₂SO₄의 농도를 각각 0.05, 0.1, 0.2, 1M씩 그라프트용액에 첨가하여 그라프트율에 미치는 산의 농도효과를 검토하여 Fig. 8에 나타내었다. H₂SO₄ 농도가 1M인 경우, 스틸렌이 70 부피%인 높은 농도에서 반응혼합물의 충분리가 관찰되었으나, 산의 농도가 크면 클수

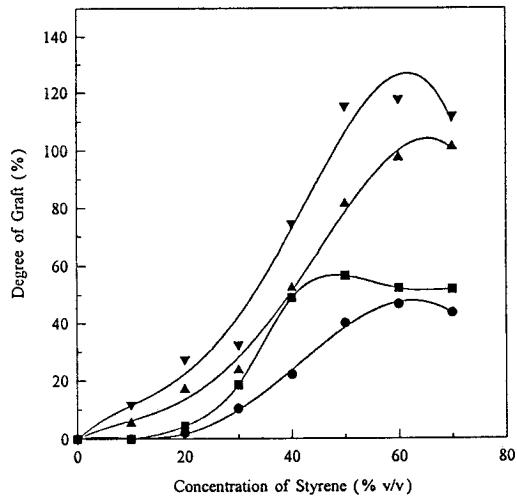


Fig. 9. Effect of divinylbenzene(DVB) and sulfuric acid on the grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol at a dose rate of 1kGy/h to a total dose of 4kGy. (●); Blank, (■); 0.2M H₂SO₄, (▲); 1% DVB, (▼); 1% DVB and 0.2M H₂SO₄.

록 그라프트율에 미치는 산의 효과 역시 향상되는 경향을 보였다. 이것은 메탄올을 용매로 사용하는 그라프트 반응에서 산이 존재할 경우 반응식 (4)~(7)에서와 같은 효과로부터 그라프트율이 향상되고 또한 강산일 수록 더 큰 영향을 미치는 것으로 설명할 수 있다.

3.4. 다관능성 단량체의 첨가 효과

방사선 그라프트 반응에서 다관능성 단량체를 첨가할 경우 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 divinyl benzene(DVB) 또는 trimethylol propane triacrylate(TMPTA)를 그라프트 용액에 대한 부피 분율로 각각 1% 첨가하여 그라프트율을 비교하였다. Fig. 9는 H₂SO₄, DVB 각각의 첨가 효과 및 H₂SO₄와 DVB를 동시에 첨가하였을 때의 그라프트율을 비교한 결과이다. H₂SO₄와 DVB의 비교에서 DVB가 H₂SO₄보다 그라프트반응의 촉진 효과가 커으며 H₂SO₄와 DVB를 동시에 첨가하면 이들을 단독으로 첨가한 경우보다 매우 높은 그라프트 촉진 효과를 보였다.

2개의 비닐기를 갖고 있는 단량체인 DVB 또는 3개의 비닐기를 갖고 있는 단량체 TMPTA를 그라프트용액에 첨가하면 그라프트율을 높이고, 또한 그라

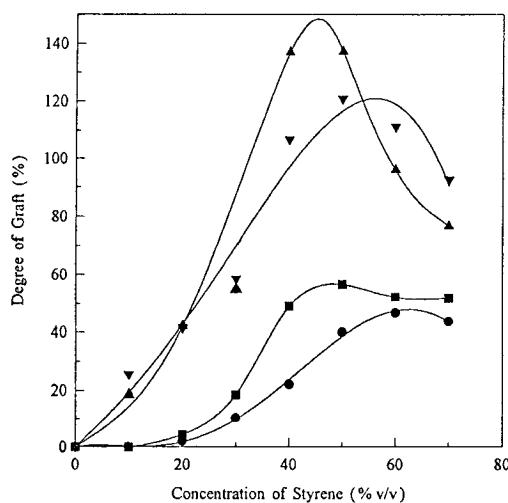


Fig. 10. Effect of trimethylol propane triacrylate (TMPTA) and sulfuric acid on the grafting of styrene onto polypropylene fabric in methanol at a dose rate of 1kGy/h to a total dose of 4kGy. (●); Blank, (■); 0.2M H₂SO₄, (▲); 1% TMPTA, (▼); 1% TMPTA and 0.2M H₂SO₄.

프트쇄를 가교시키는 기능도 할 것으로 본다. TMPTA를 예로 들면, 고분자 라디칼에 TMPTA의 한 개의 비닐기가 결합하고, 이 비닐기에 단량체가 결합하든가 또는 TMPTA가 결합하여 나간다. 한편 TMPTA의 반응하지 않은 2개의 다른 비닐기도 종국에는 단량체가 결합하여 새로운 사슬로 성장해 갈 것이며, 이러한 새로운 성장 사슬은 라디칼과 결합하여 중합이 종결되거나 인접해 있는 성장 분자쇄 라디칼과 결합하여 가교된 그라프트구조를 지니게 될 것이다.

Fig. 10은 H₂SO₄, TMPTA 각각의 첨가 효과 및 TMPTA와 H₂SO₄의 동시 첨가효과를 나타낸 것이다. DVB의 첨가효과와 비슷한 경향을 보였지만 DVB첨가시보다는 TMPTA의 첨가 효과가 더욱 크게 나타났는데, 이러한 결과는 TMPTA의 3개의 관능기를 가지고 있는데 비하여 TMPTA는 2개의 관능기를 가지고 있기 때문이다. 한편 TMPTA와 H₂SO₄의 동시 첨가시 단량체 농도 40%와 50%일 때 TMPTA만을 첨가했을 경우보다 그라프트율이 낮게 나타나고 있는데, 그 이유는 산이 존재할 경우 성장 그라프트사슬에 보다 많은 라디칼들이 생성되고 이들

이 상호 반응하면서 쉽게 가교되어 그라프트 반응이 일찍 종결되기 때문에 해석된다. 이 경우 가교구조를 가지고 있기 때문에 그라프트 고분자는 유연성이 거의 없었다.

다관능성 단량체가 존재할 경우 현저한 그라프트율의 증가는 주로 이러한 결가지의 그라프트 사슬에 기인한 것이며, 2 관능성 단량체인 DVB의 첨가 보다는 3 관능성 단량체인 TMPTA를 첨가시 그라프트율 증가효과가 큰 것도 바로 이 때문이다. 이와 같이 다관능성 단량체를 그라프트 용액에 혼합하면 반응점이 많게 되어 그라프트율이 향상하는 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

방사선 그라프트 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 부직포에 스틸렌을 그라프트 반응시키면서 용매효과, 산 및 다관능성 단량체의 첨가 효과에 대하여 고찰하였다.

메탄올 용매에서 단량체 농도가 60 부피%일 때 가장 높은 그라프트율을 나타냈으며, 용매를 사용하는 대부분의 그라프트 반응에서와 마찬가지로 Trommsdorff 효과에 기인하는 결과를 나타냈다. 그라프트 반응속도는 조사선량률의 0.56차수에 비례하였으며, 같은 조사량의 경우 조사선량률이 낮을수록 그리고 같은 조사선량률의 경우 조사시간의 증가에 따라 성장 반응시간이 길어지기 때문에 그라프트율은 증가하였다.

그라프트 반응에 미치는 용매효과를 고찰한 결과 스틸렌 농도가 낮을 경우에는 폴리프로필렌을 광운시키는 테트라하이드로푸란이나 벤젠같은 용매에서 그라프트 반응이 잘 진행되었으나 스틸렌 농도가 높아지면 메탄올이나 에탄올 같은 용매에서 높은 그라프트율을 나타냈다.

무기산의 경우 어떠한 산을 첨가하더라도 그라프트율은 증가하였으며, 산의 농도가 증가할수록 더 높은 그라프트율을 나타냈다. 하지만 유기산인 CH₃COOH의 첨가효과는 거의 나타나지 않았다. 또한 다관능성 단량체를 첨가하면 그라프트율은 향상되었으며, 2개의 비닐기를 가진 DVB에 비하여 3개의 비닐기를 가진 TMPTA를 첨가하면 더 높은 그라프트율을 나타냈다. 한편 산과 다관능성 단량체를 동시에 첨가하면 훨씬 높은 그라프트 촉진효과를 나타냈다.

참고문헌

1. A. Kaji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3767(1983).
2. J. P. Lawler and A. Charlesby, *Rad. Phys. Chem.*, **15**, 595(1979).
3. S. H. Tabaddor, F. Fazilatand and R. Gouloubandi, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A13, **8**, 1213(1979).
4. H. Omichi and J. Okamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1277(1985).
5. G. H. Hsue and W. K. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1023(1985).
6. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Dworjanyn, *J. Polym. Sci.*, **30**, 1219(1992).
7. S. Tsundea, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *J. Member Sci.*, **58**, 221(1991).
8. B. D. Gupta and A. Chapiro, *Europ. Polymer J.*, **24**, 1137(1989).
9. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Dworjanym, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1621(1993).
10. T. Seguchi and N. Tamura, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1671(1974).
11. Y. C. Nho and J. H. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press(1996).
12. F. W. Lampem, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1986(1959).
13. J. L. Garnett, P. A. Dworjanyn, D. J. Nelson, and S. J. Bett, *Proc. Radtech. Asia*, Tokyo(1988).
14. E. Trommsdorff, H. Kohle, and P. Lagally, *Markromol. Chem.*, **1**, 169(1948).
15. S. N. Bhattacharyya and D. Malda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 939(1974).
16. J. L. Williams, T. S. Dun, and V. T. Stennett, *Radiat. Phys. Chem.*, **19**, 291(1982).
17. S. March, I. Kamel, and J. Silverman, *J. Polym. Sci. A-1*, **8**, 3329(1970).